

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-038031
 (43)Date of publication of application : 06.02.2002

(51)Int.Cl. C08L101/00
 C08F 2/24
 C08F 2/44
 C08K 5/00

(21)Application number : 2000-230235 (71) Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP
 (22)Date of filing : 31.07.2000 (72)Inventor : TAKESHITA KIMIYA
 SHIMIZU KANJI
 SHIRATANI TOSHIFUMI
 SAKAMOTO MUNEHIO
 TAKASU SHINKIYUUSHI

(54) COLORANT-CONTAINING POLYMERIC FINE PARTICLE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide colorant-containing polymeric fine particles having near infrared absorptive power whose polymeric particles have a fine particle diameter and contain a colorant at a high concentration and which have excellent transparency and sufficient coloring power and can exhibit a clear tone and high chroma when used in an ink, a coating material and the like, and a method of manufacturing the same.

SOLUTION: The colorant-containing polymeric fine particles contain a near infrared absorptive pigment as the colorant and have an average particle diameter of 20-500 nm. The method for manufacturing the colorant-containing polymeric fine particles comprises emulsifying an oil phase containing a polymerizable monomer and a near infrared absorptive pigment as the colorant in the presence of a surface active agent into water to form a colorant-containing monomer emulsion, and then polymerizing the monomer in the presence of a polymerization initiator to form a colorant-containing polymer emulsion.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-38031

(P2002-38031A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース*(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/24		C 0 8 F 2/24	Z 4 J 0 1 1
	2/44	2/44	B
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-230235(P2000-230235)

(22)出願日 平成12年7月31日(2000.7.31)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 竹下 公也

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 清水 完二

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色剤含有重合体微粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 近赤外線吸収能を有すると共に、重合体微粒子が微小粒径であり、該重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有し、インクや塗料等に用いたときに、透明性に優れ、又、十分な着色力を有し、色調の鮮明さ、高彩度を発現できる着色剤含有重合体微粒子、及びその製造方法を提供する。

【構成】 着色剤として近赤外線吸収色素を含有し、平均粒子径が20～500nmである着色剤含有重合体微粒子、及び、重合可能な単量体と着色剤としての近赤外線吸収色素を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなす、該着色剤含有重合体微粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤として近赤外線吸収色素を含有し、平均粒子径が20～500nmであることを特徴とする着色剤含有重合体微粒子。

【請求項2】 着色剤としての近赤外線吸収色素が、波長700～2000nmの範囲に吸収極大を有するものである請求項1に記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項3】 着色剤としての近赤外線吸収色素の含有量が、重合体100重量部に対して0.01～30重量部である請求項1又は2に記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項4】 重合体がビニル系重合体である請求項1乃至3のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子。

【請求項5】 重合可能な単量体と着色剤としての近赤外線吸収色素を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなすことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の着色剤含有重合体微粒子の製造方法。

【請求項6】 乳化及び重合が、単量体100重量部に対して0.1重量部以上の共界面活性剤の共存下でなされる請求項5に記載の着色剤含有重合体微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色剤含有重合体微粒子及びその製造方法に関し、特に熱線遮断性を要する水性インクや水性塗料等に用いるに好適な着色剤含有重合体微粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、着色剤として各種染料又は顔料を含有させた着色剤含有重合体微粒子は、有機顔料として水性インクや水性塗料等に用いられているが、近年、着色剤として近赤外線吸収色素を用い、インクや塗料等に近赤外線吸収能を付与して、熱線遮断用、繊維処理用、或いはセキュリティ印刷用等への応用が検討され始めており、例えば、イソシアネート基と反応し得る官能基を導入した近赤外線吸収色素をウレタン系樹脂骨格に化学的に結合させた着色剤含有樹脂微粒子が提案されている（例えば、特開平11-214160号公報参照。）。

【0003】しかしながら、本発明者等の検討によると、この公報に開示される転相乳化法により得られる樹脂微粒子は、インクや塗料等に充分な透明性を与える程には微小粒径を有するものではなく、例えば500nm程度以上のものであり、又、インクや塗料等としての彩度も劣るものとなることが判明した。

【0004】一方、従来の着色剤含有重合体微粒子は、エマルジョン状で製造されたそのエマルジョンの固形分

濃度を調整するか、或いは、乾燥させた後の重合体微粒子を再乳化させる等により用いられており、そのエマルジョンの製造方法としては、通常、結着材用重合体成分の単量体を着色剤の存在下に乳化重合する乳化重合法が採られ、又、結着材用重合体成分の単量体を分散重合して得られた重合体微粒子を染料等で染色する分散重合染色法も提案されている（例えば、特開平10-206428号公報参照。）が、前者乳化重合法においては、粒径分布が安定しておらず、又、色調の鮮明さが不十分である等の欠点があり、又、分散重合染色法においては、染色工程に時間を要するばかりか、重合体微粒子の粒径が十分な小粒径とは言えず、又、一般に着色力が不足している等の欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、近赤外線吸収能を有すると共に、重合体微粒子が微小粒径であり、該重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有し、インクや塗料等に用いたときに、透明性に優れ、又、十分な着色力を有し、色調の鮮明さ、高彩度を発現できる着色剤含有重合体微粒子、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、着色剤として近赤外線吸収色素を用いると共に、該着色剤を結着材用重合体成分の単量体に含有せしめた微小粒径のエマルジョンを経て重合させた着色剤含有重合体エマルジョンにより得られた重合体微粒子が、前記目的が達成できることを見出し本発明を完成したもので、即ち、本発明は、着色剤として近赤外線吸収色素を含有し、平均粒子径が20～500nmである着色剤含有重合体微粒子、及び、重合可能な単量体と着色剤としての近赤外線吸収色素を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなす、該着色剤含有重合体微粒子の製造方法、を要旨とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の着色剤含有重合体微粒子における重合体は、着色剤の結着材としての機能を有するものであり、本発明においては、ビニル系重合体が好ましく、その重合体を構成する重合可能な単量体としては、特に限定されるものではなく、従来より、例えば着色剤含有重合体のエマルジョン重合等に用いられている各種の単量体が用いられる。

【0008】本発明において、そのビニル系重合体を構成するビニル系単量体としては、具体的には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチル

スチレン、2, 5-ジメチルスチレン等の核置換スチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、ジブロモスチレン等の核置換ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族類、(メタ)アクリル酸(尚、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを意味するものとし、以下も同様とする。)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル類、(メタ)アクリルアルデヒド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等の不飽和カルボン酸誘導体類、N-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物類、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル化合物類、アリルアルコール、アリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルメチルケトン、アリル酢酸、アリルフェノール等のアリル化合物類、N-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミド、N-プロパノールアクリルアミド、N-メチロールマレインアミド酸、N-メチロールマレインアミド酸エステル、N-メチロールマレイミド、N-エチロールマレイミド等のN-置換不飽和アミド類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルシクロヘキサンの多官能ビニル化合物類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能アクリレート類等が挙げられる。

尚、これらの中で、N-置換不飽和アミド類、共役ジエン類、多官能ビニル化合物類、及び多官能アクリレート類等は、生成される重合体に架橋反応を生起させることもできる。

【0009】本発明における結着材用重合体としては、代表的には、スチレン単独重合体、(メタ)アクリル酸エステル単独重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0010】又、本発明における着色剤は、近赤外線吸収色素であることが必須であり、その近赤外線吸収色素としては、従来より機能性色素として市販されているものを用いることができ、具体的には、例えば、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、ナフトキノ系、ジチオール金属(例えばニッケル)錯体系、アミノチオレート金属(例えばニッケル)錯体系、フェニレンジアミン金属(例えばニッケル)錯体系、アミニウム系、ジインモニウム系、ナフトキノ系金属(例えばニッケル)錯体系、ナフトキノ系金属(例えば錫)錯体系、スクアリリウム系、シアニン系、ポリメチン系、キノリウム系、ベンゾチオピリリウム系、インドレニン系、インドレニウム系、キサントゲン系、チオキサントゲン系等の色素が挙げられる。

【0011】これらの近赤外線吸収色素の中で、本発明においては、波長700~2000nmの範囲に吸収極大を有するものであるのが好ましく、波長780~1400nmの範囲に吸収極大を有するものであるのが特に好ましく、前記近赤外線吸収色素の中で、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アントラキノン系、ナフトキノ系、ジチオールニッケル錯体系、アミノチオレートニッケル錯体系、フェニレンジアミンニッケル錯体系、アミニウム系、ジインモニウム系等が特に好ましい。

【0012】本発明の着色剤含有重合体微粒子における着色剤としての前記近赤外線吸収色素の含有量は、重合体100重量部に対して、0.01~30重量部であるのが好ましく、0.1~20重量部であるのが更に好ましく、0.5~15重量部であるのが特に好ましい。

【0013】そして、本発明の着色剤含有重合体微粒子は、平均粒子径が20~500nmであることが必須であり、20~300nmであるのが好ましく、20~200nmであるのが特に好ましい。平均粒子径が前記範囲超過では、着色剤含有重合体微粒子としての本発明の効果が得られず、一方、前記範囲未満では、重合体微粒子製造上、微粒子中に多量の界面活性剤等が混入し、それらが有機顔料としての品質に悪影響を及ぼすこととなる。尚、ここで、この平均粒子径とは、光ドブラー式粒度分布計(日機装社製「MICROTRAC」粒度分布

計」)で測定した体積平均粒子径である。

【0014】本発明の着色剤含有重合体微粒子は、通常の乳化重合法によっても製造することができるが、前述の如き重合可能な単量体と着色剤としての前記近赤外線吸収色素を含有する油相を、界面活性剤の存在下に水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなした後、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させて着色剤含有重合体エマルジョンとなす方法によって製造するのが、重合体微粒子中に着色剤を高含量に含有させることができる点から好ましい。

【0015】ここで、用いられる界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりエマルジョン重合に用いられているアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることができる。

【0016】そのアニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、セチル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、セチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアリルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、ラウリルリン酸ナトリウム、ステアリルリン酸ナトリウム等のアルキルリン酸エステル塩類、ラウリエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物、ラウリエーテル硫酸アンモニウムのポリエチレンオキサイド付加物、ラウリエーテル硫酸トリエタノールアミンのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ラウリルエーテルリン酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルエーテルリン酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ノニルフェニルエーテルリン酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルフェニルエーテルリン酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0017】又、カチオン性界面活性剤としては、具体

的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラノリン誘導第4級アンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩類、ラウリルビリジニウムクロライド、ラウリルビリジニウムブロマイド、セチルビリジニウムクロライド等のビリジニウム塩類、2-ステアリル-ヒドロキシエチル-2-イミダゾリン誘導體等のイミダゾリニウム塩類、N、N-ジエチル-ステアロアミド-メチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げることができる。

【0018】又、ノニオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、モノバルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸グリセリルのポリエチレンオキサイド付加物等のグリセリン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノバルミチン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリステアリン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、モノオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物、トリオレイン酸ソルビタンのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビタン脂肪酸エステルのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラステアリン酸

ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、ヘキサステアリン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物、テトラオレイン酸ソルビットのポリエチレンオキサイド付加物等のソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサイド付加物類、ヒマシ油のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0019】又、本発明においては、前記単量体、及び着色剤としての前記近赤外線吸収色素を含有する油相の平均粒子径を後述する特定の範囲に保つために、前記界面活性剤に共界面活性剤を共存させることが好ましく、その共界面活性剤としては、水不溶性若しくは難溶性で且つ単量体可溶性であり、詳細後述する、従来公知の“ミニエマルジョン重合”において用いられているものを用いることができる。好適な共界面活性剤としては、例えば、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の炭素数8〜30のアルカン類、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数8〜30のアルキルアルコール類、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の炭素数8〜30のアルキル（メタ）アクリレート類、ラウリルメルカプタン、セチルメルカプタン、ステアリルメルカプタン等の炭素数8〜30のアルキルチオール類、及び、その他、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等のポリマー又はポリアダクト類、カルボン酸類、ケトン類、アミン類等が挙げられる。

【0020】本発明において好ましいとする着色剤含有重合体微粒子の製造方法は、先ず、前記単量体と着色剤としての前記近赤外線吸収色素を前記界面活性剤の存在下に、必要に応じて前記共界面活性剤の共存下に、水中に乳化させて着色剤含有単量体エマルジョンとなす。

【0021】ここで、着色剤含有単量体エマルジョンとなすには、例えば、着色剤としての近赤外線吸収色素或いは更に共界面活性剤を加えた重合可能な単量体溶液と、界面活性剤の水溶液とを、ピストンホモジナイザー、マイクロ流動化装置（例えば、マイクロフルーディックス社製「マイクロフルーダイザー」）、超音波分散機等の剪断混合装置によって均一に混合し、乳化させる。その際、水に対する重合可能な単量体の仕込み量は、水との合計量に対して0.1〜50重量%程度とし、着色剤としての近赤外線吸収色素の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.01〜30重量部、更に好ましくは0.1〜20重量部、特に好ましくは0.5〜15重量部とし、界面活性剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上で、形成されるエマルジョンの存在下において臨界ミセル濃度（CMC）未満とすることが好ましく、又、共界面活性剤の使用量は、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜40重量部、更に好ましくは0.1〜10重量部とする。

【0022】又、この着色剤含有単量体エマルジョンにおける単量体液滴の粒子径は、前述の体積平均粒子径として20〜500nmであるのが好ましく、20〜300nmであるのが更に好ましく、20〜200nmであるのが特に好ましい。

【0023】次いで、本発明において好ましいとする着色剤含有重合体微粒子の製造方法は、前記着色剤含有単量体エマルジョンを、重合開始剤の存在下に該単量体を重合させることにより着色剤含有重合体微粒子のエマルジョンとなす。

【0024】ここで、単量体エマルジョンを重合開始剤の存在下に重合させて重合体エマルジョンとなすには、例えば、前述の着色剤或いは更に共界面活性剤を加えた重合可能な単量体溶液、或いは、前述の界面活性剤の水溶液のいずれかに、前記単量体100重量部に対して、好ましくは0.1〜30重量部、更に好ましくは0.1〜10重量部の重合開始剤を予め添加しておき、好ましくは30〜95℃、更に好ましくは50〜95℃の温度で、通常1〜6時間の重合を行う。

【0025】尚、ここで、重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、従来よりラジカル重合等に用いられているものを用いることができ、具体的には、例えば、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）ヒドロクロリド等のアゾビスニトリル類、アセチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチル- α -キミルパーオキシド、ジキミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、 α -キミルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシオクタエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルパーオキシフタレート等のパーオキシエステル、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート等の有機過酸化物類、過酸化水素等の無機過酸化物類、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸

塩類等のラジカル重合開始剤が挙げられる。尚、これらは二種以上を併用してもよく、又、レドックス重合開始剤を併用してもよい。

【0026】尚、本発明における、前述の、臨界ミセル濃度（CMC）未満の界面活性剤量及び共界面活性剤の併用による単量体エマルジョンの重合開始剤の存在下での該単量体の重合は、例えば、P.L.Tang, E.D.Sudol, C.A.Silebi, M.S.El-Aasser ; J.Appl.Polym.Sci., 第43巻, 1059頁 (1991)等に記載されている、所謂“ミニエマルジョン重合”として知られており、臨界ミセル濃度（CMC）以上の界面活性剤量の存在下での、数 μ 程度の粒径の単量体液滴の水性エマルジョンを水溶性重合開始剤を用いて重合させる従来の乳化重合が、界面活性剤ミセル内で重合を開始し、単量体液滴からの単量体の拡散による供給を受けて重合体微粒子が成長し形成されるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、単量体液滴内で単量体が重合することから均一な重合体微粒子が形成され、又、更に、本発明のような着色剤使用の場合には、従来の乳化重合においては、単量体エマルジョン段階では単量体液滴内に存在している着色剤が、単量体とのその水溶性等の差により、単量体のミセルへの拡散による重合に伴って単独で存在することとなるのに対して、“ミニエマルジョン重合”では、重合過程において単量体の拡散が不要なことから、着色剤はそのまま重合体微粒子内に存在し得ることとなるという相違が生じる。

【0027】又、例えば、J.S.Guo, M.S.El-Aasser, J.W.Vanderhoff ; J.Polym.Sci.: Polym.Chem.Ed., 第27巻, 691頁 (1989)等に記載されている、粒子径5～50nmの粒子の所謂“マイクロエマルジョン重合”は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の界面活性剤を多量に使用するものであり、得られる重合体微粒子中に多量の界面活性剤が混入するとか、或いは、その除去のために水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等の工程に多大な時間を要する等の問題が存在する。

【0028】尚、本発明において、重合後、重合体微粒子表面からの着色剤の滲出を抑える等の目的で、熱処理を施す等により重合体微粒子表面に架橋を施してもよい。尚、用いた界面活性剤等は、必要に応じて、水洗浄、酸洗浄、或いはアルカリ洗浄等によって除去することができる。

【0029】又、本発明の着色剤含有重合体微粒子の製造において、エマルジョンには、必要に応じてこの種重合体微粒子に用いられる酸化防止剤、紫外線吸収剤等の公知の各種添加剤を添加してもよい。

【0030】本発明の着色剤含有重合体微粒子又はそのエマルジョンは、赤外線吸収能を有する有機顔料として、例えば、樹脂フィルムに塗布或いは混入させる等によって建物や自動車の窓等に貼付して熱線遮断用に、又、織物や編物等への保温性付与を目的とした繊維処理

用に、又、偽造防止を目的としたセキュリティ印刷用等に有効に用いられると共に、粒子径が微小であるので、それらの用途において充分な透明性を発現することができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0032】実施例1

10 スチレン14gにフタロニアン系近赤外線吸収色素（吸収極大885nm、日本触媒社製「IR-3」）0.14gを加え、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水56gにドデシル硫酸ナトリウム0.322gと炭酸水素ナトリウム0.0125gとを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間攪拌して黒色分散液を得た。

【0033】得られた黒色分散液を、攪拌器、冷却器、及び温度計を取り付けた内容積200mlの4つ口フラスコに移し、窒素気流下、80℃に昇温した後、過硫酸カリウム0.0371gを少量の脱塩水に溶解させた水溶液を添加して重合を開始し、2時間経過後にフラスコ内温度を室温に降温して重合を終了させ、スチレン単重合体に着色剤としての近赤外線吸収色素を含有した、黒色の、着色剤含有スチレン単重合体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの重合体微粒子は、着色剤としての近赤外線吸収色素を重合体100重量部に対して1重量部含有し、その粒子径は体積平均粒子径で約90nmのものであった。尚、スチレンの転化率は94%であった。

30 【0034】実施例2

メタクリル酸メチル16gに実施例1で用いたと同じフタロニアン系近赤外線吸収色素0.16g、共界面活性剤としてヘキサデカン0.8g、及び油性重合開始剤アゾビスイソブチロニトリル0.48gを加え、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水64gにドデシル硫酸ナトリウム1.47gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間攪拌して得た黒色分散液を、実施例1と同様にして乳化処理することにより、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの単量体液滴の粒子径は体積平均粒子径で約50nmであった。

40 【0035】得られた単量体エマルジョンを、重合温度を60℃とした外は実施例1と同様にして重合処理することにより、メタクリル酸メチル単重合体に着色剤としての近赤外線吸収色素を含有した、黒色の、着色剤含有メタクリル酸メチル単重合体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの重合体微粒子は、着色剤としての近赤外線吸収色素を重合体100重量部に対して1重量部含有し、その粒子径は体積平均粒子径で約50nmのものであった。尚、メタクリル酸メチルの転化率

は93%であった。

【0036】実施例3

メタクリル酸メチル15.2gに実施例1で用いたと同じフタロニアニン系近赤外線吸収色素0.8g、共界面活性剤としてヘキサデカン0.8g、及び油性重合開始剤アゾビスイソブチロニトリル0.48gを加え、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水64gにドデシル硫酸ナトリウム1.47gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間攪拌して得た黒色分散液を、実施例1と同様に乳化处理することにより、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの単量体液滴の粒子径は体積平均粒子径で約40nmであった。

【0037】得られた単量体エマルジョンを、重合温度を60℃とした外は実施例1と同様に重合処理することにより、メタクリル酸メチル単独重合体に着色剤としての近赤外線吸収色素を含有した、黒色の、着色剤含有メタクリル酸メチル単独重合体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの重合体微粒子は、着色剤としての近赤外線吸収色素を重合体100重量部に対して5.3重量部含有し、その粒子径は体積平均粒子径で約70nmのものであった。尚、メタクリル酸メチルの転化率は91%であった。

【0038】実施例4

メタクリル酸メチル12.6gに実施例1で用いたと同じフタロニアニン系近赤外線吸収色素1.4g、共界面活性剤としてヘキサデカン0.7g、及び油性重合開始剤アゾビスイソブチロニトリル0.42gを加え、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水56gにドデシル硫酸ナトリウム1.29gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間攪拌して得た黒色分散液を、実施例1と同様に乳化处理することにより、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。

【0039】得られた単量体エマルジョンを、重合温度を60℃とした外は実施例1と同様に重合処理する*

*ことにより、メタクリル酸メチル単独重合体に着色剤としての近赤外線吸収色素を含有した、黒色の、着色剤含有メタクリル酸メチル単独重合体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの重合体微粒子は、着色剤としての近赤外線吸収色素を重合体100重量部に対して11.1重量部含有し、その粒子径は体積平均粒子径で約80nmのものであった。尚、メタクリル酸メチルの転化率は88%であった。

【0040】実施例5

10 メタクリル酸メチル16.0gにアミニウム系近赤外線吸収色素（吸収極大925nm、帝国化学社製「PDR-8」）0.16g、共界面活性剤としてヘキサデカン0.8g、及び油性重合開始剤アゾビスイソブチロニトリル0.48gを加え、室温で攪拌混合して均一溶液となし、該溶液を、脱塩水64gにドデシル硫酸ナトリウム1.47gを溶解させた水溶液中に、攪拌しながら滴下し、滴下終了後、更に10分間攪拌して得た緑色分散液を、実施例1と同様に乳化处理することにより、着色剤含有単量体エマルジョンを作製した。

20 【0041】得られた単量体エマルジョンを、重合温度を60℃とした外は実施例1と同様に重合処理することにより、メタクリル酸メチル単独重合体に着色剤としての近赤外線吸収色素を含有した、緑色の、着色剤含有メタクリル酸メチル単独重合体エマルジョンを作製した。得られたエマルジョンの重合体微粒子は、着色剤としての近赤外線吸収色素を重合体100重量部に対して1重量部含有し、その粒子径は体積平均粒子径で約70nmのものであった。尚、メタクリル酸メチルの転化率は89%であった。

30 【0042】

【発明の効果】本発明によれば、近赤外線吸収能を有すると共に、重合体微粒子が微小粒径であり、該重合体微粒子中に着色剤を高濃度で含有し、インクや塗料等に用いたときに、透明性に優れ、又、十分な着色力を有し、色調の鮮明さ、高彩度を発現できる着色剤含有重合体微粒子、及びその製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 白谷 俊史

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 坂本 宗寛

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 高巢 真弓子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

Fターム(参考) 4J002 BC031 BF021 BG031 BG071

BG121 BG131 BH001 EE056
ET006 EU026 EV016 EV276
EV286 FD096 GH00

4J011 KA02 KA04 KA08 KA12 KA29

KB29 PA65 PA68 PA69 PA70
PB25 PC06